Über
einige Chlorphosphine
tertiärer aromatischer Amine.

Inaugural-Dissertation
der Hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Matthias Thelen
aus Köln.

ACAD.
BAT.
BL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meiner teuren Mutter

in Andenken an meinen lieben Vater

gewidmet.

Der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0077

Einleitung.

Der Rest des Phosphorchlorür, der auch als Chlorphosphin bezeichnet wird, wurde von Professor Dr. A. Michaelis und seinen Schülern in viele aromatische Kohlenwasserstoffe mit Hülfe von Aluminiumchlorid nach der Friedel-Crafftschen Reaktion eingeführt.

Auch gelang es A. Michaelis und Schenk[1], diesen Rest nach obiger Reaktion in verschiedene tertiäre aromatische Amine einzuführen, da dieselben sich ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe verhalten.

So wurden von A. Michaelis und Schenk die Chlorphosphine vom Dimethylamin, Diäthylanilin, Methylbenzylanilin, Äthylbenzylanilin und viele von diesen sich ableitende Derivate erhalten.

Zur Darstellung von Dimethylamidophosphenylchlorid wurden 70 g Dimethylanilin, 100 g Phosphortrichlorid und 20 g Aluminiumchlorid 8 Stunden am

[1]) Annalen 260. 1—40.

Rückflusskühler erhitzt, das Reaktionsprodukt alsdann mit Petroläther ausgezogen und letzterer von dem Phosphin bei Luft- und Feuchtigkeitsabschluss abdestilliert. Es hinterblieb ein rötlich gelbes Öl, welches allmählich zu einer Krystallmasse erstarrte, die durch weitere Reinigung fast farblos wurde. Dieselbe war nicht unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt lag unter 120 mm Druck bei 250° C. Obiger Verbindung kommt die Formel

$$Cl_2PC_6H_4N(CH_3)_2$$

zu, sie schmilzt bei 66° C. und ist in Benzol und Phosphorchlorür leicht, in Äther schwerer löslich. Sehr empfindlich ist sie gegen Feuchtigkeit, indem sie durch Wasser leicht zersetzt wird.

Analog dem Dimethylamidophosphenylchlorid wurde auch von A. Michaelis und Schenk[1] das Diäthylamidophosphenylchlorid

$$Cl_2PC_6H_4N(C_2H_5)_2$$

erhalten. Diese Verbindung bildet ein etwas rötliches Öl, welches beim Abkühlen nicht fest wurde. In Benzol, Alkohol und Äther ist es leicht löslich.

Ebenso gelang es A. Michaelis und Schenk[2], das Chlorphosphin des Methylbenzylanilin

$$Cl_2PC_6H_4N(CH_3)C_7H_7$$

als ein schwach rötlich gefärbtes Öl und das Äthylbenzylanilin, das ähnliche Eigenschaften besass, darzustellen. Auch vom Methyldiphenylamin wurde von A. Michaelis und Schenk[3] das Chlorphosphin

[1]) Annalen 260. 34.
[2]) Annalen 260. 34.
[3]) Annalen 260. 37.

$$Cl_2PC_6H_4N(CH_3)C_6H_5$$

als ein hellgelbes dickes Öl, dessen Darstellung im experimentellen Teile noch genauer beschrieben ist, und von A. Schwindt das Chlorphosphin des Dimethyl-o-toluidins

$$Cl_2PC_6H_3CH_3N(CH_3)_2$$

als gelblich weisse Krystalle erhalten.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis versuchte ich, das Chlorphosphin des Triphenylamin

$$Cl_2PC_6H_4N(C_6H_5)_2$$

und Diisopropylanilin darzustellen. Bei den höheren homologen tertiären Stickstoffbasen gelingt es jedoch nicht mehr so leicht, die PCl_2-Gruppe einzuführen. Dieselben werden im zweiten Teile der Arbeit genauer beschrieben.

Von allen diesen Verbindungen sind eine grosse Anzahl von Derivaten dargestellt worden. So gelang es A. Michaelis und Schenk[1], vom Dimethylanilin die phosphinige Säure

$$H_2PO_2C_6H_4N(CH_3)_2$$

und aus dieser resp. aus dem Natriumsalz derselben durch Oxydation mit Quecksilberchlorid die Phosphinsäure

$$C_6H_4<\begin{matrix}N(CH_3)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

vom Schmelzpunkte 133° C. zu erhalten. Vom Diäthylanilin gelang es nicht, weder die phosphinige

---

[1]) Annalen 260. 11. 19.

noch die Phosphinsäure darzustellen. Wahrscheinlich beruhen die Schwierigkeiten der Darstellung auf der leichten Löslichkeit der Verbindungen.

Vom Methyl- und Methylbenzylanilin, ferner vom Methyldiphenylamin und Dimethyl-o-toluidin sind je die phosphinigen Säuren bekannt, die Phosphinsäuren dagegen nicht. Überhaupt sind die Phosphinsäuren, welche sich aus den Chlorphosphinen der aromatischen Kohlenwasserstoffe leicht erhalten lassen und meist gut krystallisieren, sehr schwer darzustellen, während die der phosphorigen Säure entsprechenden phosphinigen Säuren weit leichter erhalten werden können.

Von Interesse ist ferner das Verhalten der Chlorphosphine der tertiären aromatischen Amine gegen getrocknete gasförmige Salzsäure. Lässt man z. B. auf Dimethylamidophosphenylchlorid in ätherischer Lösung getrocknete gasförmige Salzsäure einwirken, so fällt zuerst eine weisse, flockige Masse aus, und alsbald wird die ganze Flüssigkeit fest. Wahrscheinlich liegt das Hydrochlorat des Dimethylamidophosphenylchlorids vor von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N(CH_3)_2HCl \\ PCl_2. \end{matrix}$$

Bei weiterem Einleiten von HCl verschwand das Chlorhydrat, und es schied sich ein Öl aus, das sich als salzsaures Dimethylanilin erwies, während in der ätherischen Lösung Phosphorchlorür vorhanden war. Die Einwirkung verlief folgendermassen:

$$C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\PCl_2\end{matrix} + 2HCl =$$

$$C_6H_5N(CH_3)_2HCl + PCl_3.$$

Es wird also durch HCl das Dimethylamidophosphenylchlorid zersetzt im Gegensatz zu dem Phosphenylchlorid und seinen Homologen, welche sowohl gegen HCl, als auch gegen andere Einwirkungsmittel hinsichtlich der Bindung des Phosphor im Benzolmolekül äusserst beständig sind.

Die für das Chlorid angegebene Formel wurde von Schenk nach der von A. Michaelis und Graeff[1] angegebenen Darstellungsweise aromatischer Chlorphosphine bestätigt, indem er Quecksilberdimethylanilin auf Phosphorchlorür einwirken liess. Es wurde so auch nachgewiesen, dass im Dimethylamidophosphenylchlorid und sämtlichen analogen Chlorphosphinen der Phosphor- und Stickstoffkomplex in der Parastellung zu einander stehen.

Wie aus dem Vorhergehenden zu ersehen ist, ist der Rest des Phosphorchlorür in diesen Verbindungen viel weniger fest gebunden, als in den Chlorphosphinen der Kohlenwasserstoffe. Sehr beständig und gut charakterisiert sind diejenigen Derivate, bei denen das Chlor des Restes PCl_2 durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist, wie z. B.

$$(C_2H_5)_2.PC_6H_4N(C_5H_3)_2.$$

Diese Verbindungen, auch tertiäre Phosphorbasen genannt, verhalten sich durchaus wie Phosphine der Kohlenwasserstoffe, so dass der stickstoffhaltige Rest

[1]) Ber. d. d. chem. G. 8, 922.

als solcher darin gar nicht hervortritt. Sie addieren alle sehr leicht Jodalkyle.

Um einen Überblick über die Chlorphosphine der tertiären aromatischen Amine zu gewinnen, sei es mir gestattet, dieselben nachfolgend, soweit sie und ihre Derivate bekannt sind, zusammenzustellen.

Experimenteller Teil.

Derivate des Methyldiphenylamidochlorphosphin.

Um einige Derivate des Methyldiphenylamidochlorphosphin zu erhalten, wurde zuerst eine grössere Menge des Phosphin, wie nachfolgend beschrieben, dargestellt.

Methylphenylamidophosphenylchlorid.

$$Cl_2PC_6H_4N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.\end{matrix}$$

500 g Phosphorchlorür wurden mit 350 g Methyldiphenylamin gemischt und ca. 100 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen unter Abkühlen hinzugefügt. Nachdem sich das Aluminiumchlorid so ziemlich gelöst, wurde 8 Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach der Einwirkung wurde die Masse beim Erkalten dickflüssig. Zur Isolierung des Chlorphosphin aus dem braunroten Einwirkungsprodukt wurde die ganze Menge mit wasser-

freiem leicht siedenden Petroläther so lange ausgeschüttelt resp. am Rückflusskühler unter Zusatz von Benzol gekocht, bis der Rückstand fast fest war. Die Mischung von Benzol, Petroläther und Phosphortrichlorid, welche das Phosphin gelöst enthielt, wurde im Scheidetrichter abgehoben und dann der Destillation unterworfen.

Es hinterblieb ein hellgelbes Öl, welches auch bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht erstarrte.

Im Vakuum war es nicht unzersetzt destillierbar und zerfiel bei 300° C. Gegen Feuchtigkeit der Luft war es ziemlich empfindlich. Um die letzten Spuren Phosphortrichlorid zu entfernen, wurde es längere Zeit im luftverdünnten Raume erhitzt.

Die Ausbeute betrug annähernd 115 g.

In KOH löste es sich klar auf. Mit konzentrierter NaOH bildete sich das von A. Michaelis und Schenk schon beschriebene Natriumsalz der phosphinigen Säure.

Die Analyse des Chlorphosphin ergab folgendes Resultat:

0,1599 g angewandter Substanz lieferten 0,3199 g CO_2.

0,1599 g angewandter Substanz lieferten 0,0655 g H_2O.

0,3001 g angewandter Substanz lieferten 0,3105 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
C = 54,92 %.	54,45 %.
H = 4,23 „	4,50 „
Cl = 24,36 „	24,69 „

Die methylphenylamidophosphinige Säure

$$H_2O_2PC_6H_4N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}$$

ist ebenfalls von A. Michaelis und Schenk[1] dargestellt worden. Sie krystallisiert aus heissem Wasser in kleinen Nadeln. In Benzol und Chloroform ist sie leicht, in Alkohol schwerer löslich und krystallisiert aus diesem in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 150,5° C.

Mein Versuch, aus derselben resp. ihrem Natriumsalz durch Oxydation vermittelst rotem Quecksilberoxyd HgO und auch mit Quecksilberchlorid die Phosphinsäure zu erhalten, gelang nicht, sondern es resultierte nur eine harzige Masse, welche nichts krystallinisches ausschied. Auch mit Wasserstoffsuperoxyd erzielte ich kein Resultat. Sodann stellte ich analog der Darstellung des Chlorphosphin des Methyldiphenylamin das Oxychlorphosphin dar, indem ich auf 70 g Methyldiphenylamin 100 g Phosphoroxychlorid bei Gegenwart von 20 g Aluminiumchlorid einwirken liess und das ganze 8 Stunden am Rückflusskühler auf 180° C. erhitzte. Nach dem Aus-

[1]) Annalen 260. 37. 38.

ziehen mit Petroläther destillierte ich diesen und das mitausgezogene Phosphoroxychlorid ab. Es hinterblieb nur eine ganz geringe Menge einer gelbbraunen, öligen Flüssigkeit, die vorsichtig durch Wasser zerlegt, unter Erhitzen und Freiwerden von Salzsäure in Phosphorsäure und freies Diphenylamin zerfiel. Es gelang also auch nicht, auf diese Weise die Phosphinsäure zu erhalten.

Der Rückstand, mit Natronlauge im Überschuss behandelt, färbte sich intensiv grünblau und hinterliess einen unlöslichen Rückstand, der zum Teil in heissem Alkohol löslich war und aus diesem in farblosen feinen Nadeln krystallisierte, die sich an der Luft rasch blau färbten und wahrscheinlich nachstehende Zusammensetzung hatten:

$$\left(C_6H_4N<\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\right)_3PO.$$

Sehr beständig und sehr gut charakterisiert sind die Derivate des Chlorphosphin, bei denen das Chlor des PCl_2-Restes durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist.

Tertiäre Phosphorbasen.

Die Darstellung der tertiären Phosphorbasen beruht auf der Einwirkung von Zinkalkyl auf das betreffende Chlorphosphin. Man erhält alsdann Alkyl-

substitutionsprodukte, welche man gewissermassen von einem Aminphosphin ableiten kann. Die meisten dieser Phosphorverbindungen, wie auch die nachfolgenden, sind bei normaler Temperatur flüssig, erstarren jedoch beim Abkühlen meist ohne zu krystallisieren, nur die Phenylverbindung des Dimethylanilin ist bis jetzt bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erhalten worden. während die Diäthylverbindung in der Kältemischung wohl krystallinisch erstarrt, aber bei $12{,}5^0$ C. wieder zerfliesst.

Sie besitzen den charakteristischen Phosphingeruch und addieren Jodalkyle etc. und es entstehen dann oft schwer krystallisierende Verbindungeu.

Methyldiphenylamidodimethylphosphin.

$$(CH_3)_2P—C_6H_4N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden die berechneten Mengen sowohl Zinkmethyl als auch des Methylphenylamidophosphenylchlorid je mit wasserfreiem Benzol aufgenommen. Die Benzollösung des Chlorid wurde dann vermittelst Tropftrichter nach und nach und zwar unter Abkühlen der Zinkmethyllösung zugegeben. Diese ganze Operation wurde im trockenen Kohlensäurestrom ausgeführt. Nach Beendigung der Reaktion, die der Hauptsache nach nach folgender Formel verlief:

setzt. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich aus dieser Lösung farblose Nadeln und Blättchen aus, welche sehr hygroskopisch waren und sich daher schwer analysieren liessen.

Die Analyse ergab von 0,1643 g angewandter Substanz 0,1003 g AgJ; 0,1003 g AgJ enthalten 0,0573 g J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,98 %	32,74 %.

Die alkoholische Lösung dieser Verbindung mit feuchtem Silberoxyd versetzt und leicht im Wasserbade erhitzt, liefert nach dem Filtrieren und Abdunsten des Alkohols eine in feinen weissen Nädelchen krystallisierende Verbindung, das

Methyldiphenylamidotrimethylphosphinhydroxyd

$$CH_3\,OHP\begin{cases}C_6H_4N(C_6H_5)CH_3\\(CH_3)_2.\end{cases}$$

Diese Verbindung verändert sich sehr leicht durch die Kohlensäure der Luft. In Alkohol und Chloroform war sie sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 67°—70° C.

Auf Zusatz von Salzsäure erhielt ich aus dem Hydroxyd das Chlorid

$$CH_3\,ClP\begin{cases}C_6H_4NC_6H_5\\(CH_3)_2\end{cases}$$

welches nur schwer krystallisierte.

Durch Behandeln des Chlorids mit Platinchlorid erhielt ich das Platindoppelsalz

$$\left(CH_3ClP\begin{matrix}C_6H_4NC_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right)_2PtCl_4,$$

welches als gelbliches, sehr hygroskopisches Pulver ausfiel.

Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigte sich das Phosphin unter starkem Erwärmen, jedoch konnten die resultierenden Verbindungen nicht krystallisiert und analysenrein erhalten werden.

Analog der Bildung der Dimethylphosphoniumverbindung geht auch die des Phosphins mit Äthyljodid vor sich.

Das Methyldiphenylamidodimethyläthylphosphoniumjodid

$$J\,C_2H_5P\begin{matrix}C_6H_4N\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\\(CH_3)_2\end{matrix}$$

wurde dargestellt, indem ich die berechnete Menge des Phosphin und die von Äthyljodid direkt zusammenbrachte. Die Einwirkung war hier nicht eine so intensive, wie bei der Methylverbindung, sondern musste durch Erwärmen im Wasserbade begünstigt werden. Beim Behandeln mit wasserfreiem Äther schied sich zuerst die Verbindung als schmierige gelbe Masse ab, die erst nach öfterem Auswaschen

und Verreiben weiss wurde. Auch die Krystallisationsfähigkeit war eine geringere wie bei der Methylverbindung.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,4190 g angewandter Substanz lieferten 0,2515 Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,74 %	31,98 %

Methyldiphenylamidodiäthylphosphin.

$$(C_2H_5)_2PC_6H_4N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Diese Verbindung wurde dargestellt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Methyldiphenylamidochlorphosphin.

Die Reaktion verläuft ganz analog der Einwirkung des Zinkmethyl auf das Phosphin.

Methyldiphenylamidodiäthylphosphin ist eine fast farblose, etwas lichtbrechende ölige Flüssigkeit von intensiv widrigem Phosphingeruch. In Alkohol, Benzol und Chloroform ist sie löslich. Durch Wasser tritt unter stärkerem Erwärmen Zersetzung ein.

Bei 200°—230° C. und 25 mm Druck liess sie sich unzersetzt in einer Kohlensäureatmosphäre destillieren. In einer Kältemischung erstarrte sie bei 12° C. zu einem dicken Öle, in welchem sich feine Nädelchen zeigten, die aber bei 0° sofort wieder verschwanden.

Jodmethyl wirkte sehr heftig, Jodäthyl dagegen weniger stark auf die unverdünnte Base ein. Erst nach langem Stehen konnten diese Jodphosphoniumverbindungen aus alkoholisch-ätherischer Lösung krystallinisch erhalten werden. Die Krystalle waren jedoch so hygroskopisch, dass sie nicht analysiert werden konnten.

Schwefelkohlenstoff wirkte auf Methyldiphenylamidodiäthylphosphin weder in der Kälte noch beim Erwärmen im Wasserbade ein. Die Analysen des Phosphins lieferten folgende Resultate:

0,2391 g angewandter Substanz lieferten 0,6574 g CO_2 = 0,1793 g C und 0,1786 g H_2O = 6,0198 g H.

0,245 g angewandter Substanz lieferten bei 17° C. und 766 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

0,310 angewandter Substanz ergaben 0,0355 g P.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,276 %	74,91 %
H = 8,113 „	8,30 „
N = 5,116 „	5,25 „
P = 11,439 „	11,45 „

Analyse II.

0,270 g angewandter Substanz ergaben 0,0225 g H und 0,2034 g C.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,276 %	75,33 %
H = 8,114 „	8,34 „

Methyldiphenylamidodiphenylphosphin.

$$(C_6H_5)_2PC_6H_4N\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Diese Verbindung kann man auch als Methylamidotetraphenylphosphin bezeichnen.

Zur Darstellung wurde 1 Molekül Methyldiphenylamidochlorphosphin in Benzol gelöst und mit 2 Molekülen Monochlorbenzol versetzt. Zu dieser Lösung wurde ungefähr die zweifache Menge Natrium in Bandform zugegeben. Alsdann wurde solange am Rückflusskühler erhitzt, bis das Natrium vollständig zerfallen war. Die Benzollösung wurde alsdann von dem zerfallenen Natrium abgegossen und dieses noch mehrere Male mit heissem Benzol ausgezogen, dann die Benzollösungen in einen Scheidetrichter gegeben und eine genügende Menge Salzsäure zugegeben, wodurch dem Benzol das gebildete Phosphin entzogen wird. Die salzsaure Lösung schüttelt man nun mit Äther aus und versetzt sie im Überschuss mit Natronlauge.

Die ätherische Lösung wurde mit Ätzkali getrocknet und der Äther durch Destillation entfernt. Das Phosphin blieb alsdann zurück.

Das Phosphin liess sich auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destillieren und wurde daher zur völligen Reinigung noch mehrere Male mit wasserfreiem Äther behandelt.

Es ist ein gelbes syrupdickes Öl, welches in der Kälte erstarrt und sich trübt, aber nicht krystal-

linisch wird. Beim Erwärmen wird dieses Öl dünnflüssig. In Äther, Benzol ist es leicht löslich.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

Von 0,2064 g angewandter Substanz wurden erhalten 0,6200 g $CO_2 = 0{,}1691$ g C.

Von 0,2064 g angewandter Substanz wurden erhalten 0,1188 g $H_2O = 0{,}0132$ g H.

Von 0,1720 g angewandter Substanz wurden erhalten 0,0145 g P.

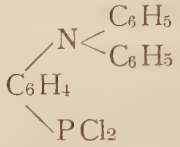
Von 0,2436 g angewandter Substanz wurden erhalten 5,5 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 22° C. und 759 mm Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,74 %	81,93 %
H = 5,99 „	5,75 „
P = 8,44 „	8,40 „
N = 3,82 „	3,95 „

Jodmethyl und Jodäthyl wirkten auf die unverdünnte Base verhältnismässig kräftig. Jedoch gelang es mir wieder nicht, dieselben zur Analyse krystallinisch zu erhalten. Aus der alkoholischen Lösung fällt zwar auf Zusatz von Äther ein weisses Pulver aus, welches, bei der Jodmethylverbindung auch annähernd den berechneten Jodgehalt zeigte.

Lässt man die alkoholisch ätherische Lösung verdunsten, so scheiden sich feine sehr hygroskopische Nädelchen aus.

Triphenylamidochlorphosphin.



Ich versuchte weiter, die Chlorphosphine von Triphenylamin und Diisopropylanilin darzustellen, um dann aus diesen die betreffenden Phosphinsäuren zu erhalten.

Beim Triphenylamidochlorphosphin, welches ich analog den früher dargestellten Chlorphosphinen durch Einwirkung von PCl_3 auf das Triphenylamin in Gegenwart von Aluminiumchlorid durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler darzustellen suchte, addierte sich anscheinend Aluminiumchlorid. Nach der Einwirkung wurde das Reaktionsprodukt mit Benzol behandelt, jedoch ging hierbei nur Phosphortrichlorid in das Benzol über. Sodann wurde wiederholt mit Petroläther zur Entfernung des PCl_3 ausgeschüttelt. Es resultierte ein trockenes grünliches Pulver, welches, mehrere Male mit Äther behandelt, vollständig weiss wurde. Zur weiteren Reinigung löste ich das Pulver in Chloroform und fällte dann mit Äther. Das zuerst ausfallende, welches vorherrschend Aluminiumverbindung war, wurde getrennt.

Die Analysen ergaben Resultate, die nach Berücksichtigung des beigemengten Aluminiumchlorid annähernd mit den berechneten Werten überein stimmten.

Eine Aluminiumbestimmung ergab das Vorhandensein von 0,0112 g Al_2O_3 bei 0,241 g angewandter Substanz, welches 2,48 % Aluminium resp. 12,08 % Aluminiumchlorid entspricht.

Ohne Berücksichtigung des beigemengten Aluminiumchlorid ergab die Analyse folgendes Resultat:

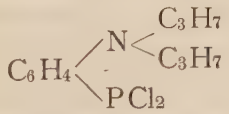
Berechnet:	Gefunden:
C = 62,42 %	53,13 %
H = 4,04 „	4,95 „
N = 4,04 „	3,26 „
P = 8,95 „	8,13 „
Cl = 20,52 „	28,53 „

Mit Berücksichtigung des Aluminiumchlorid

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,42 %	60,36 %
H = 4,04 „	5,61 „
N = 4,04 „	3,74 „
P = 8,95 „	9,23 „
Cl = 20,52 „	21,43 „

Das sehr indifferente Triphenylamin liefert also wie voraus zusehen war, sehr schwer ein Chlorphosphin.

Diisopropylamidochlorphosphin.



Zur Darstellung des Chlorphosphin des Diisopropylanilin wurde zuerst das Diisopropylanilin $C_6H_5{<}^{C_3H_7}_{C_3H_7}$ von mir dargestellt.

Dieses, wie auch die normale Verbindung wurde zuerst von Zander[1] erhalten.

Zur Darstellung des Diisopropylamidochlorphosphin wurde reines Anilin mit Isopropyljodid im Verhältnis der Molekulargewichte in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gemischt. In der Kälte fand kaum eine Einwirkung statt, denn das Gemisch erwärmte sich nur wenig.

Einige Zeit — 2 Stunden — wurde alsdann am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte das ganze zu einer weissgelben Krystallmasse, aus welcher sich durch Kalilauge eine gelbliche Flüssigkeit abscheiden liess, die bei 212° — 218° C siedete und vorherrschend aus Monoisopropylanilin besteht.

Auf dies so erhaltene Produkt liess ich wiederum 1 Mol.-Gewicht Isopropyljodid einwirken. Es bildete sich auch hierbei eine Krystallmasse, welche, durch Kalilauge zerlegt, eine fast klare, leicht gelbliche Flüsssigkeit abschied. Zur Entfernung des noch vorhandenen Isopropyljodid wurde die abgeschiedene Flüssigkeit getrennt, mit Salzsäure versetzt und dann wieder mit Kalilauge abgeschieden.

Nach gründlichem Entwässern mit Ätzbaryt wurde sie der fraktionierten Destillation unterworfen. Schon bei 210° C. ging eine fast klare Flüssigkeit über. Dann stieg das Thermometer auf 212° C. und weiter bis allmählich auf 222° C.

---

[1]) Annalen 214, 170.

Nun versuchte ich, die noch vorhandene Monoverbindung vor der Diverbindung durch fraktionierte Destillation zu trennen.

Dies gelang mir nicht, da die beiden Siedepunkte anscheinend sehr nahe lagen, was sich auch später durch Bestimmen desjenigen der Monoverbindung, der bisher noch nicht bekannt, bestätigte. Ebenfalls gelang mir die Trennung der Mono- und Diverbindung durch salpetrige Säure nicht. Daher wandte ich eine von A. W. Hofmann[1] zur Trennung von Mono- und Dimethylanilin versuchte Methode an, vermittelst Essigsäureanhydrid aus dem Monopropylanilin die Acetylverbindung darzustellen, die verhältnismässig leicht krystallisiert und einen weit höheren Siedepunkt besitzt als diese. Zu diesem Zwecke versetzte ich mein zwischen 212—222° C. erhaltenes Fraktionsprodukt mit ungefähr 1/3 seines Gewichtes Essigsäureanhydrid, erwärmte dies Gemisch kurze Zeit und fraktionierte alsdann.

Zuerst ging bei 137—138° C. noch unverändertes Essigsäureanhydrid über, alsdann stieg der Quecksilberfaden rasch auf 220—221° C. Bei dieser Temperatur ging die meiste Flüssigkeit über, während der Rest, die Acetylverbindung, erst bei 243° C. überging.

Da die Acetylverbindung bisher auch nicht dargestellt war, nahm ich dieselbe mit Äther auf, liess denselben abdunsten und erhielt so prachtvolle Krystalle in Spiessform, die ich durch mehrfaches Umkrystallisieren reinigte.

---

[1]) Berichte 10, 592; 10. 329.

Dis Analyse derselben ergab folgende Resultate:

0,3214 g angewandter Substanz ergaben 0,8723 g CO_2 = 0,2379 g C.

0,3214 g angewandter Substanz ergaben 0,2448 g H_2O = 0,0272 g H.

Auf die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_7 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}N$ ausgerechnet ergiebt sich

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,58 %	74,02 %
H = 8,47 „	8,46 „

Das Isopropylanilid

$C_3H_7C_6H_5NC_2H_3O$

krystallisierte im monoklinen System. In Wasser ist es schwer löslich, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Es besitzt noch basische Eigenschaften, denn es bildete mit Platinchlorid ein schön krystallisiertes, goldgelb gefärbtes Platindoppelsalz. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig und lässt sich leicht wieder mit Äther aufnehmen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 43° C., der Siedepunkt bei 243° C.

Die Abspaltung des Monopropylanilin gelang nicht durch Alkalien und auch nicht durch Salzsäure, sondern nur durch konz. H_2SO_4 und nachherigem Übertreiben der Monoverbindung mit Wasserdämpfen.

Die gut über Ätzbaryt getrocknete Monoverbindung siedete bei 218°—220° C.

Das bei der Trennung der Mono- und Di-Verbindung erhaltene Diisopropylanilin wurde ebenfalls über Ätzbaryt getrocknet und dann analysiert.

Die Analyse ergab:

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,35 %	81,51 %
H = 10,73 „	10,53 „

Der Siedepunkt war bei 221° C. konstant.

Auf dieses Diisopropylanilin liess ich nun ebenfalls, um das Chlorphosphin zu erhalten, Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken.

Isodipropylamidophosphenylchlorid

$$Cl_2PC_6H_4N\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}$$

Dieses Chlorphosphin wurde ganz analog den vorhergehenden dargestellt, nur wurde die Temperatur 12 Stunden lang auf 150° C. gehalten.

Die Ausbeute war eine sehr geringe; auch liess sich das Chlorphosphin unzersetzt, selbst nicht im Vakuum, destillieren. Es wurde durch öfteres Ausschütteln mit Petroläther von PCl_3 gereinigt, dann getrocknet und längere Zeit im Vakuum erhitzt unter Durchleiten von Kohlensäure.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2143 g angewandter Substanz ergaben 0,2134 g AgCl = 0,0528 g Cl.

II. 0,1834 g angewandter Substanz ergaben 0,1830 g AgCl = 0,0452 Cl.

III. 0,2461 g angewandter Substanz ergaben 0,0637 g Cl.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cl = 25,54 %	24,67 %	24,68 %	25,62 %.

Über die Einwirkung von Piperidin auf Methylphenylamidophosphenylchlorid.

Methylphenylamidophosphenyldipiperidin.

$$(C_5H_{10}N)_2PC_6H_4N\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde 1 Mol. Methylphenylamidophosphenylchlorid in Benzol gelöst und zu dieser Lösung unter Umschütteln 4 Mol. Piperidin gegeben. Die Einwirkung des Piperidin war eine ziemlich heftige, denn es trat starkes Erwärmen ein, so dass gekühlt werden musste. Es schied sich nun salzsaures Piperidin ab. Dasselbe wurde abfiltriert und die Benzollösung verdunstet: es hinterblieb hierbei ein dickes gelbes Öl, welches selbst nach längerem Stehen auch in der Kältemischung nicht krystallinisch zu erhalten war. Auch nachdem die Verbindung zur Befreiung von dem noch eingeschlossenen überschüssigen Piperidin mit wasserfreiem Äther mehrfach behandelt, der das Piperidin in Form eines weissen Pulvers durch die

Einwirkung der Luft abscheidet, hinterblieb wieder eine gelbe dickflüssige, klare, zähe Masse, die absolut nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Eine Analyse dieser Verbindung ergab Prozentzahlen, die sich den theoretischen Prozentzahlen sehr näherten. In Alkohol und Äther ist diese Verbindung leicht löslich. Gegen die Feuchtigkeit der Luft ist sie nicht so sehr empfindlich.

Mit Jodmethyl vereinigte sich hingegen die Verbindung zu einer krystallinischen Jodphosphoniumverbindung.

Methyldiphenylamidodipiperidinmethylphosphoniumjodid.

$$JCH_3 = P\begin{cases} C_6H_4N\begin{cases} C_6H_5 \\ CH_3 \end{cases} \\ (C_5H_{10}N)_2 \end{cases}$$

Setzt man zu dem Methylphenylamidophosphenyldipiperidin etwas mehr wie die berechnete Menge Jodmethyl, so bildet sich eine ziemlich feste harzige Masse, die nach längerem Verreiben mit wasserfreiem Äther zu einem feinen weissen Pulver wird.

Nach mehrmaligem Verreiben trocknete ich das schneeweisse Pulver im abgesogenen Exsikkator.

Die Jodbestimmung ergab folgendes Resultat:

Von 0,342 g angewandter Substanz wurden 0,1592 g AgJ = 0,0855 g J erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
J = 24,80 %	25,00 %

Durch Zusatz von feuchtem Silberoxyd wurde das Hydroxyd erhalten. Das Platindoppelsalz gelang mir nicht, krystallinisch zu erhalten.

Hexamethylamidotriphenylphosphinoxyd.

$$O = P[C_6H_4N.(CH_3)_2]_3$$

Zuletzt versuchte ich noch, aus dem Oxychlorphosphin des Dimethylanilin durch Zersetzen mit Wasser die Phosphinsäure zu erhalten. Jedoch auch hier zersetzte sich das Oxychlorphosphin unter Abscheiden von Dimethylanilin und Freiwerden von Salzsäure, während phosphorige oder Phosphorsäure in Lösung gingen und ausserdem der nachfolgend beschriebene Körper entstand.

Den nach Ausschütteln mit Petroläther gebliebenen Rückstand versetzte ich mit Alkohol. Es färbte sich alsdann der Inhalt tief grün-blau. Bei Zusatz von Natronlauge fiel ein dicker weisser Niederschlag aus, der vorherrschend aus Natriumphosphat bestand. Mit heissem Alkohol ausgezogen, krystallisierte aus diesem beim Erkalten und Verdunsten eine Verbindung in farblosen, weissen Nadeln aus. Ebendieselbe Verbindung war auch in der blauen Chloroformlösung enthalten und krystallisierte aus dieser beim Verdunsten aus; letztere färbte sich gleich an der Luft blau. Die Analyse des aus Alkohol krystallisierenden Körpers lieferte Zahlen, die für einen Körper von der Zusammensetzung

$$OP[C_6H_4N(CH_3)_2]_2,$$

also das Oxyd des Hexamethylamidotriphenylphosphin sprechen.

Analyse I. 0,3500 g angewandter Substanz ergaben 0,990 g CO_2 = 0,270 g C und 0,2529 g H_2O = 0,0281 g H.

Analyse II. 0,3120 g angewandter Substanz ergaben 0,872 g CO_2 = 0,238 g C und 0,2160 g H_2O = 0,024 g H.

Analyse III. 0,2461 g angewandter Substanz ergaben 0,737 g CO_2 = 0,201 g C und 0,189 g H_2O = 0,0210 g H.

Phosphorbestimmung:

0,324 g angewandter Substanz ergaben 0,0945 g $Mg_2P_2O_7$ = 0,0273 g P.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 75,98 %.	77,14 %.	76,21 %.	76,10 %.
H = 7,91 „	8,028 „	7,67 „	7,92 „
P = 8,178 „	—	—	8,42 „

Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 290° C. In Äther und kaltem Alkohol ist sie schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Chloroform.

Als Resultat dieser Arbeit mochte ich hervorheben:

1. Die tertiären Amine mit längeren aliphatischen Steinketten am Stickstoff liefern nur noch sehr schwierig Chlorphosphine.

2. Während das Diphenylmethylamin noch leicht ein Chlorphosphin liefert, erhält man ein solches Triphenylamin nicht mehr im reinen Zustand.

3. Auch meine Versuche ergaben wie diejenigen von Schenk, dass Phosphinsäuren der tertiären aromatischen Amine nur äusserst schwierig darzustellen sind.

4. Die Chlorphosphine der tertiären aromatischen Amine gaben mit Piperidin ebenso leicht wie die Chlorphosphine der Kohlenwasserstoffe N-Phosphine, die mit Jodmethyl N-Phosphonium-Verbindungen bilden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir zu jeder Zeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und Belehrung aueh an dieser Stelle meinen herzlichsten und verbindlichsten Dank auszusprechen.